

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330412

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 F 4/642

10/00

識別記号

F I

C 0 8 F 4/642

10/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願平9-137250

(22) 出願日 平成9年(1997)5月27日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 杉 村 健 司

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 斎 藤 純 治

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 藤 田 照 典

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57) 【要約】

【課題】 高い重合活性を有し、分子量分布が広く成形性に優れたオレフィン (共) 重合体を得られるようなオレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法を提供すること。

【解決手段】 オレフィン重合用触媒は、(A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物と、(B) $(R_2 N)_k M X_{j-k}$ (Mは周期表第3～6族の遷移金属、jはMの価数、kは1～jの整数、Rは炭化水素基等、Xはハロゲン等) で表される遷移金属アミド化合物と、(C) 有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物および前記(A) または(B) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物とからなる。

(A) 遷移金属成分

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物

$(R_2 N)_k M X_{j-k}$

M: 3～6族の遷移金属原子
R: 炭化水素基等
X: ハロゲン等
j: Mの原子価
k: 1～j

(B) 有機金属成分

有機アルミニウムオキシ化合物

有機金属化合物

イオン化イオン性化合物

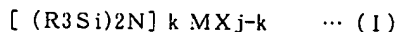
(C) 第三成分

(微粒子状固体)

オレフィン

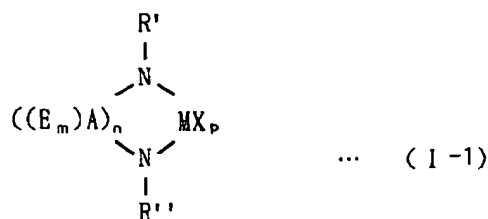
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物と、(B) 下記一般式(1)または(1-1)で表される遷移金属アミド化合物と、



(式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、jは遷移金属原子Mの価数であり、kは1～jの整数であり、Rは、互いに同一でも異なってもよく、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を示し、2個のRが互いに連結して環を形成していてもよく、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、j-kが2以上の場合には、互いに同一でも異なってもよい。)

【化1】



(式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、R'およびR''は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基または、窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示し、mは、0～2の整数であり、nは、1～5の整数であり、Aは、周期表第13～16族の原子を示し、nが2以上の場合には、複数のAは、互いに同一でも異なってもよく、Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基であり、Eで示される基が複数存在する場合は、Eで示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。)

(C) (C-1) 有機金属化合物、

(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(C-3) 遷移金属化合物(A)または遷移金属アミド化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項2】 請求項1に記載のオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関し、さらに詳しくは高い重合活性を有し、分子量分布が広いオレフィン(共)重合体が得られるような新規なオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来からエチレン重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体などのオレフィン重合体を製造するための触媒として、チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、およびバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒が知られている。

【0003】また、高い重合活性でオレフィン重合体を製造することのできる触媒としてジルコノセンなどのメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物(アルミノオキサン)とからなるチーグラ型触媒が知られている。

【0004】さらに最近新しいオレフィン重合用触媒としてたとえば特開平8-245713号公報には、チタン-窒素結合を有するチタンアミド化合物とアルミノキサンからなるオレフィン重合用触媒が提案されている。

【0005】また、Organometallics 1996, 15, 562-569には、 $[Me_2BNCH_2CH_2NBMe_2]^{-2}$ で示されるビス(ポリルアミド)配位子を有する周期表4族の有機金属錯体が記載され、この錯体はエチレン重合活性を僅かに示すことが記載されている。

【0006】ところでエチレン重合体などのポリオレフィン、機械的強度、耐薬品性などに優れているため、種々の成形用材料として用いられている。しかしながら上記のようなチタンアミド化合物などの遷移金属アミド化合物と、アルミノキサンとからなる触媒は、高い重合活性を有しているが、これを用いて得られるオレフィン重合体は、分子量分布が狭く成形性が必ずしも良好ではない。このため、高い重合活性を損なうことなく、分子量分布が広く成形性に優れたオレフィン重合体が得られるような、遷移金属アミド化合物を含む触媒の改良が望まれていた。

【0007】

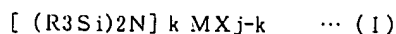
【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、高い重合活性を有し、分子量分布が広く成形性に優れたオレフィン(共)重合体が得られるようなオレフィン重合用触媒を提供することを目的としている。

【0008】また本発明は、このような良好な性質の触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、(A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む

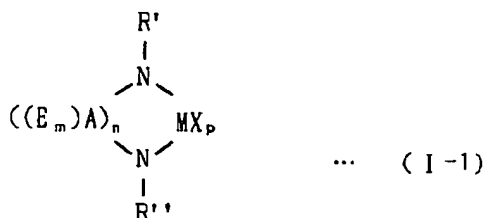
周期表第4族の遷移金属化合物と、(B) 下記一般式(1)または(1-1)で表される遷移金属アミド化合物と、



(式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、jは遷移金属原子Mの価数であり、kは1～jの整数であり、Rは、互いに同一でも異なってもよく、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を示し、2個のRが互いに連結して環を形成していてもよく、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、j-kが2以上の場合には、互いに同一でも異なってもよい。)

【0010】

【化2】



【0011】(式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、R'およびR''は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基または、窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示し、mは、0～2の整数であり、nは、1～5の整数であり、Aは、周期表第13～16族の原子を示し、nが2以上の場合には、複数のAは、互いに同一でも異なってもよく、Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基であり、Eで示される基が複数存在する場合は、Eで示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。)(C) (C-1) 有機金属化合物、(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(C-3) 遷移金属化合物(A)または遷移金属アミド化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴としている。

【0012】本発明のオレフィン重合用触媒は、高い重合活性を有し、分子量分布が広く、かつ2種以上のオレフィンを重合したときに組成分布が狭いオレフィン(共)重合体を得られる。

【0013】本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記のような触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴としている。

【0014】

【発明の具体的な説明】以下、本発明におけるオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

【0015】なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

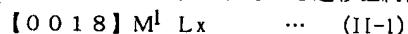
【0016】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

(A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物と、(B) 遷移金属アミド化合物と、(C) (C-1) 有機金属化合物、(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(C-3) 遷移金属化合物(A)または遷移金属アミド化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とから形成されている。

【0017】まず、本発明のオレフィン重合用触媒を形成する各触媒成分について説明する。

(A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物

本発明で用いられる(A)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物は、下記一般式(II-1)で表される遷移金属化合物である。



式中、M^Iは周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、具体的には、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

【0019】xは遷移金属原子M^Iの原子価であり、遷移金属原子M^Iに配位する配位子Lの個数を示す。Lは遷移金属原子に配位する配位子を示し、少なくとも1個のLはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子である。

【0020】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基またはインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基は、炭素原子数が1～20の(ハロゲン化)炭化水素基、酸素含有

基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子などで置換されていてもよい。

【0021】上記一般式(II-1)で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士は、(置換)アルキレン基、(置換)シリレン基などの2価の結合基を介して結合されていてもよい。このような2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が2価の結合基を介して結合されている遷移金属化合物としては後述するような一般式(II-3)で表される遷移金属化合物が挙げられる。

【0022】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子 L としては、具体的に下記のようなものが挙げられる。炭素原子数が1~20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

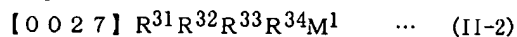
【0023】炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1~20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としてはヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0024】イオウ含有基としては前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、*p*-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、*p*-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、*p*-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0025】ケイ素含有基としてはメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；

トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0026】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。このような遷移金属化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式(II-2)で示される。



式中、 M^1 は、前記と同様の周期律第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、好ましくはジルコニウム原子である。

【0028】 R^{31} は、シクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)を示し、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} は、互いに同一でも異なってもよく、シクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)、炭素原子数が1~20の(ハロゲン化)炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示す。

【0029】本発明では上記一般式(II-2)で示される遷移金属化合物において、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} のうち少なくとも1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)である化合物、たとえば R^{31} および R^{32} がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)である化合物が好ましく用いられる。また、 R^{31} および R^{32} がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)である場合、 R^{33} および R^{34} はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、スルフォネート基、ハロゲン原子または水素原子であることが好ましい。

【0030】以下に、前記一般式(II-1)で表され、 M^1 がジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジプロミド、ビス(インデニル)ジルコニウムビス(*p*-トルエンスルフォネート)、ビス(4,5,6,7-テトラヒドインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムモノクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルフォネート)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルフォネート)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルプロピルシ

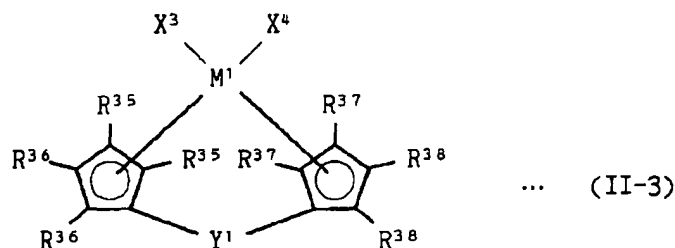
クロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルフォネート)、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0031】なお上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は、1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は、1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、n-, i-, sec-, tert-などの異性体を含む。

【0032】また上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに置換えた化合物を挙げることできる。2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が2価の結合基を介して結合されている遷移金属化合物化合物としては、たとえば下記式(II-3)で表される化合物が挙げられる。

【0033】

【化3】



【0034】式中、 M^1 は、周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的には、ジルコニウム、チタニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} および R^{38} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、窒素含有基、リン含有基、ハロゲン原子または水素原子を示す。 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} および R^{38} で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。なお、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} および R^{38} が各々2ヶ所に表示されているが、それぞれたとえば R^{35} と R^{35} などは、同一の基でもよくまた相異なる基でもよい。Rで示される基のうち同一のサフィックスのものは、それらを継いで、環を形成する場合の好ましい組み合わせを示している。

【0035】炭素原子数が1~20の炭化水素基としては、前記しと同様のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられる。

【0036】これらの炭化水素基が結合して形成する環としてはベンゼン環、ナフタレン環、アセナフテン環、インデン環などの縮環基、および前記縮環基上の水素原子がメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基で置換された基が挙げられる。

【0037】炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1~20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としてはヒドロキシ基および前記しと同様のアルコキシ基、アリーロキシ基、アリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0038】イオウ含有基としては前記酸素含有基の酸

素がイオウに置換した置換基などが挙げられる。ケイ素含有基としては、前記Lと同様のモノ炭化水素置換シリル、ジ炭化水素置換シリル、トリ炭化水素置換シリル、炭化水素置換シリルのシリルエーテル、ケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0039】窒素含有基としてはアミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

【0040】リン含有基としてはジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などが挙げられる。ハロゲン原子としては、前記Lと同様のものが挙げられる。

【0041】これらのうち炭素原子数が1～20の炭化水素基または水素原子であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピル、ブチルの炭素原子数が1～4の炭化水素基、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環上の水素原子がメチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、tert-ブチルなどのアルキル基で置換された基であることが好ましい。

【0042】 X^3 および X^4 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示す。

【0043】炭素原子数1～20の炭化水素基としては、前記Lと同様のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられる。

【0044】炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としてはヒドロキシ基および前記Lと同様のアルコキシ基、アリロキシ基、アリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0045】イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、および前記Lと同様のスルフォネート基、スルフィネート基などが挙げられる。ケイ素含有基としては、前記L同様のケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基が挙げられる。

【0046】ハロゲン原子としては、前記L同様の基および原子を挙げることができる。これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。

【0047】 Y^1 は、炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭

化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{39}$ 、 $-P(R^{39})-$ 、 $-P(O)(R^{39})-$ 、 $-BR^{39}$ または $-AlR^{39}$ 〔ただし、 R^{39} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である〕を示す。

【0048】炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基として具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基；ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などが挙げられる。

【0049】炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭化水素基として具体的には、クロロメチレンなどの上記炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化した基などが挙げられる。

【0050】2価のケイ素含有基としては、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン基；アルキルアリールシリレン基；アリールシリレン基；テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン基；アルキルアリールジシリレン基；アリールジシリレン基などが挙げられる。

【0051】2価のゲルマニウム含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基などが挙げられる。2価のスズ含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基などが挙げられる。

【0052】また、 R^{39} は、前記Lと同様の炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基またはハロゲン原子である。これらのうち、ジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレンなどの置換シリレン基が特に好ましい。

【0053】以下に、前記式(II-3)で表される遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。エチレン-ビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(メタンスルフォネート)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルフォネート)、エチレン-ビス(インデニル)ジ

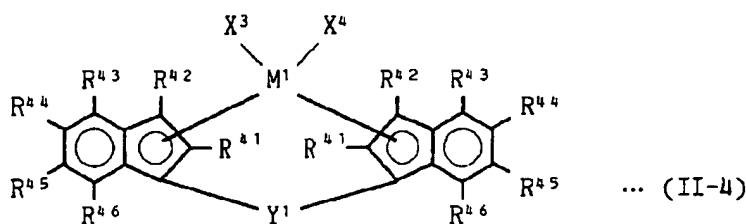
ルコニウムビス (p-クロルベンゼンスルフォネート)、エチレン-ビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-ビス (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-ビス (シクロペンタジエニル) (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス (インデニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルフォネート)、ジメチルシリレン-ビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン-ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン-ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2, 4, 7-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス (2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン- (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウ

ムジクロリド、ジメチルシリレン- (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン- (4-メチルシクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン- (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン- (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン- (4-メチルシクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン- (4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン- (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン- (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドなど。

【0054】また上記のような化合物中のジルコニウムを、チタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることができる。本発明では、前記式 (II-3) で表される遷移金属化合物としてより具体的には下記一般式 (II-4) または (II-5) で表される遷移金属化合物が挙げられる。

【0055】

【化4】



【0056】式中、M¹ は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R⁴¹は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～6の炭化水素基を示し、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシルなどのアルキル基；ビニル、プロペニルなどのアルケニル基などが挙げられる。

【0057】これらのうちインデニル基に結合した炭素原子が1級のアルキル基が好ましく、さらに炭素原子数が1～4のアルキル基が好ましく、特にメチル基およびエチル基が好ましい。

【0058】R⁴²、R⁴⁴、R⁴⁵およびR⁴⁶は、互いに同

一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子またはR⁴¹と同様の炭素原子数が1～6の炭化水素基を示す。R⁴³は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が6～16のアリール基を示し、具体的には、フェニル、α-ナフチル、β-ナフチル、アントリル、フェナントリル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどが挙げられる。これらのうちフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリルであることが好ましい。

【0059】これらのアリール基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロ

ルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-トリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(m-トリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(o-トリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(o, o'-ジメチルフェニル)-1-インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-エチルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-i-プロピルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-ベンジルフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-ビフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(m-ビフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(p-トリメチルシリレンフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-(m-トリメチルシリレンフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-フェニル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ-(i-プロピル) シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ-(n-ブチル) シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジシクロヘキシルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル) シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル) シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジブromid、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジメチ

ジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル
-4- (4-プロモフェニル) インデニル) } ジルコニウム
ジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル
-4- (4-ビフェニル) インデニル) } ジルコニウム
ジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-
- (4-トリメチルシリルフエニル) インデニル) } ジル
コニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-
(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウム
ジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-プロ
ピル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウム
ジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-プロピ
ル-4- (β -ナフチル) インデニル) } ジルコニウム
ジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-プロピ
ル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウ
ムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-プ
ロピル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニ
ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-プ
ロピル-4- (9-アントリル) インデニル) } ジルコニ
ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-プ
ロピル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジル
コニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-
(2-i-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウム
ジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-プロ
ピル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウム
ジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-プロ
ピル-4- (β -ナフチル) インデニル) } ジルコニウム
ジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-プロピ
ル-4- (8-メチル-9-ナフチル) インデニル) } ジルコニウ
ムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-プ
ロピル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニ
ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-プ
ロピル-4- (9-アントリル) インデニル) } ジルコニ
ウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-プ
ロピル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジル
コニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-
(2-s-ブチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウム
ジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s-ブチ
ル-4- (α -ナフチル) インデニル) } ジルコニウム
ジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s-ブチ
ル-4- (β -ナフチル) インデニル) } ジルコニウム
ジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s-ブチ
ル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウム
ジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s-ブチ
ル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウム
ジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s-ブチ
ル-4- (9-アントリル) インデニル) } ジルコニウム
ジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-s-ブチ
ル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウム
ジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ペンチ
ル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、r

rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ベンチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4-フェニル インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4- (β-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4- (9-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ブチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4- (β-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4- (2-メチル-1-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4- (9-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-i-ブチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-ネオペンチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-ネオペンチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ヘキシル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1-(2-n-ヘキシル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (9-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (4-ビフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-n-プロピル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリドなど。

アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (9-アントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1-(2-エチル-4- (4-ビフェニル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1-(2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1-(2-n-プロピル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-エチル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-エチル-4- (α-ナフチル) インデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス {1-(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリドなど。

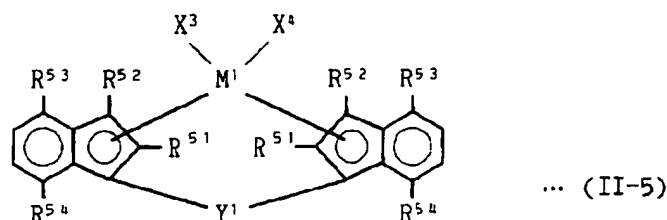
【0063】また上記のような化合物中のジルコニウムをチタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることできる。本発明では、通常前記一般式 (II-4) で表される遷移金属化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

【0064】このような一般式 (II-4) で表される遷移金属化合物は、Journal of Organometallic Chem. 288 (1985)、第63~67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書および実施例に準じて製造することができる。

【0065】次に、一般式 (II-5) で表される遷移金属化合物について説明する。

【0066】

【化5】



【0067】式中、M¹ は周期表第4族の遷移金属原子

を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたは

ニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-フェニルジクロロメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-クロロメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-トリメチルシリルメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(i-プロピル)シリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(n-ブチル)シリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(シクロヘキシル)シリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-エチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル)シリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-エチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-n-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-n-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-sec-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-t-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-n-ペンチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-n-ヘキシルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,3,7-トリメチル-4-シクロヘキシルイン

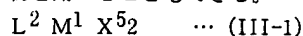
デニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-トリメチルシリルメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-フェニルエチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-フェニルジクロロメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-クロロメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (i-プロピル) シリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (n-ブチル) シリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (シクロヘキシル) シリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-t-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-t-ブチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-エチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-トリル) シリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジ (p-クロロフェニル) シリレン-ビス {1- (2, 3, 7-トリメチル-4-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウム-ビス (メタンスルフォネート)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウム-ビス (p-フェニルスルフィナト)、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-3-メチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4, 6-ジ-i-プロピルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ

レン-ビス {1- (2-エチル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-フェニル-4-i-プロピル-7-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1- (2, 4, 7-トリメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリド、rac-イソプロピリデン-ビス {1- (2, 4, 7-トリメチルインデニル) } ジルコニウムジクロリドなど。

【0073】また上記のような化合物中のジルコニウムをチタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることできる。これらの中で、4位にi-プロピル、sec-ブチル、tert-ブチル基などの分岐アルキル基を有するものが、特に好ましい。

【0074】本発明では、通常前記一般式 (II-5) で表される遷移金属化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。上記のような一般式 (II-5) で表される遷移金属化合物は、インデン誘導体から既知の方法たとえば特開平 4-268307号公報に記載されている方法により合成することができる。

【0075】また、本発明では、(A) 周期表第4族の遷移金属化合物として下記式 (III-1) で表される化合物を用いることもできる。



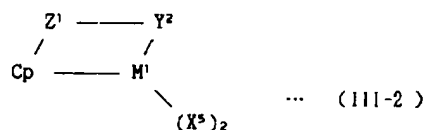
式中、 M^1 は周期表第4族の遷移金属原子を示す。

【0076】 L^2 は、非局在化 π 結合基の誘導体であり、金属 M^1 活性サイトに拘束幾何形状を付与しており、 X^5 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または20個以下の炭素原子、ケイ素原子もしくはゲルマニウム原子を含有する炭化水素基、シリル基もしくはゲルミル基である。

【0077】このような一般式 (III-1) で表される化合物のうちでは、下記式 (III-2) で表される化合物が好ましい。

【0078】

【化6】



【0079】式中、 M^1 は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。Cpは、 M^1 に π 結合しており、かつ置換基Zを有する置換シクロペンタジエニル基またはその誘導体を示す。

【0080】 Z^1 は、酸素原子、イオウ原子、ホウ素原子または周期表第14族の元素を含む配位子を示し、たとえば-Si (R^{552})-、-C (R^{552})-、-Si

(R⁵⁵₂) Si (R⁵⁵₂) -, -C (R⁵⁵₂) C (R⁵⁵₂) -, -C (R⁵⁵₂) C (R⁵⁵₂) C (R⁵⁵₂) -, -C (R⁵⁵₂) = C (R⁵⁵₂) -, -C (R⁵⁵₂) Si (R⁵⁵₂) -, -Ge (R⁵⁵₂) - などである。

【0081】Y² は、窒素原子、リン原子、酸素原子またはイオウ原子を含む配位子を示し、たとえば-N (R⁵²₂) -, -O-, -S-, -P (R⁵²₂) - などである。またZ¹ とY² とで縮合環を形成してもよい。

【0082】上記R⁵⁵は水素原子または20個までの非水素原子をもつアルキル、アリール、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール基またびそれらの組合せから選ばれた基であり、R⁵²は炭素原子数1~10のアルキル、炭素原子数6~10のアリール基若しくは炭素原子数7~10のアラルキル基であるか、または1個若しくはそれ以上のR⁵⁵と30個までの非水素原子の縮合環系を形成してもよい。

【0083】以下に上記一般式(III-2)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。(tert-ブチルアミド) (テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル) -1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(tert-ブチルアミド) (テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル) -1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(メチルアミド) (テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル) -1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(メチルアミド) (テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル) -1,2-エタンジイルチタンジクロリド、(エチルアミド) (テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル) -メチレンチタンジクロリド、(tert-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、(tert-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジクロリド、(ベンジルアミド) ジメチル (テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、(フェニルホスフィド) ジメチル (テトラメチル-η⁵-シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジベンジルなど。

【0084】(B) 遷移金属アミド化合物

本発明で用いられる(B) 遷移金属アミド化合物は、下記一般式(I)または(I-1)で表される遷移金属アミド化合物である。

【0085】[(R₃Si)₂N]^kMX^{j-k} ... (I)

式中、Mは、周期表第3~6族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第4族の遷移金属原子であることが好ましい。

【0086】jは遷移金属原子Mの価数を表す。kは1~jの整数を表す。Rは、互いに同一でも異なってもよく、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基を示す。

【0087】炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、

オクチル、デシル、オクタデシルなどの炭素原子数が1~20の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチルなどの炭素原子数が6~20のアリール基；これらのアリール基に前記炭素原子数が1~20のアルキル基などの置換基が1~5個置換した置換アリール基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基などが挙げられる。

【0088】ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。Rで示される基は、互いに連結して脂肪族環などの環を形成してもよい。また、異なる窒素原子に結合するRで示される基は、互いに同一でも異なってもよい。

【0089】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、具体的には前記一般式(II-1)におけるLと同様の原子または基が挙げられる。なお、j-kが2以上の場合には、互いに同一でも異なってもよい。

【0090】これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。以下に、前記一般式(I)で表される遷移金属アミド化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。[ビス(トリメチルシリル)アミド] チタニウムトリクロリド、ビス[ビス(トリエチルシリル)アミド] チタニウムジクロリド、ビス[ビス(トリメチルシリル)アミド] チタニウムジクロリド、トリス[ビス(トリメチルシリル)アミド] チタニウムクロリド、テトラキス[ビス(トリメチルシリル)アミド] チタニウム、[ビス(トリメチルシリル)アミド] ジルコニウムトリクロリド、ビス[ビス(トリエチルシリル)アミド] ジルコニウムジクロリド、ビス[ビス(トリメチルシリル)アミド] ジルコニウムジクロリド、トリス[ビス(トリメチルシリル)アミド] ジルコニウムクロリド、テトラキス[ビス(トリメチルシリル)アミド] ジルコニウム、[ビス(トリメチルシリル)アミド] ハフニウムトリクロリド、ビス[ビス(トリエチルシリル)アミド] ハフニウムジクロリド、ビス[ビス(トリメチルシリル)アミド] ハフニウムジクロリド、トリス[ビス(トリメチルシリル)アミド] ハフニウムクロリド、テトラキス[ビス(トリメチルシリル)アミド] ハフニウムなど。


【0091】次に、一般式(I-1)で表される遷移金属アミド化合物について説明する。

【0092】

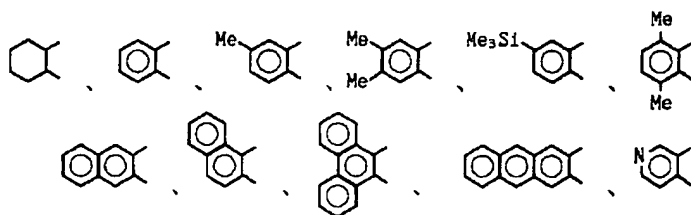
【化7】



【0098】Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒

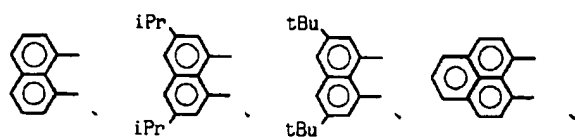


【化9】

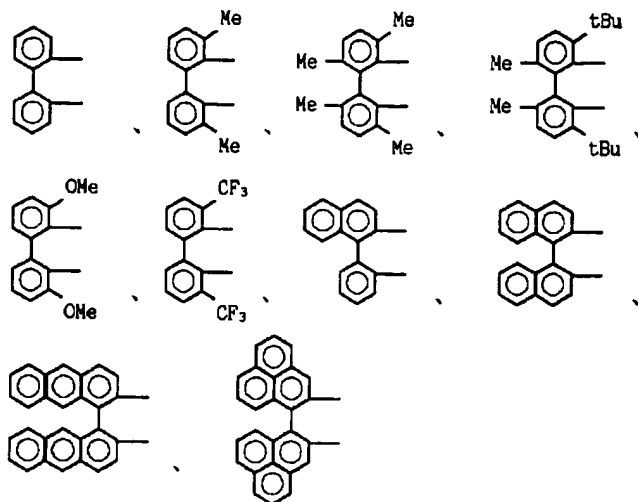


【化 10】

【0103】

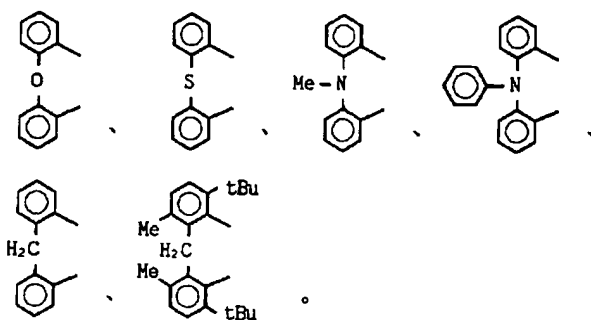


【化11】



【0104】

【化12】



【0105】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、nBuはn-ブチル基を示し、iBuはイソブチル基を示し、sBuはsec-ブチル基を示し、t-Buはtert-ブチル基を示し、iPenはイソペンチル基を示し、cPenはシクロペンチル基を示し、cHexはシクロヘキシル基を示し、Phはフェニル基を示す。

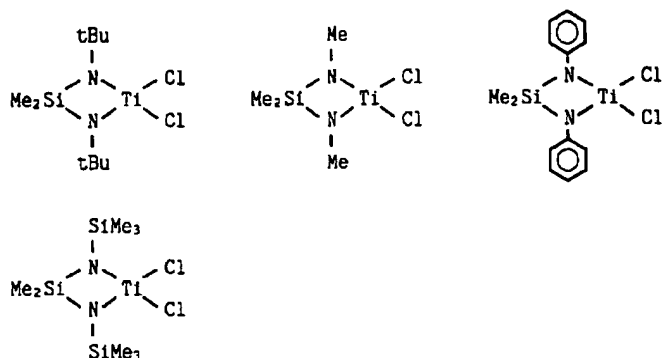
【0106】pは、0～4の整数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有

基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、具体的には、前記一般式(II-1)におけるLと同じである。なお、pが2以上の場合には、Xで示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよい。

【0107】これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。前記一般式以下に、上記一般式(I-1)で表される遷移金属アミド化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

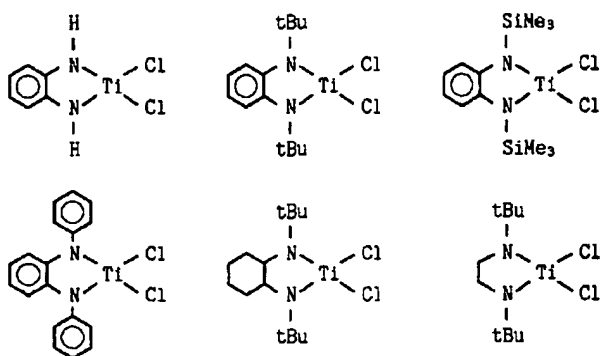
【0108】

【化13】



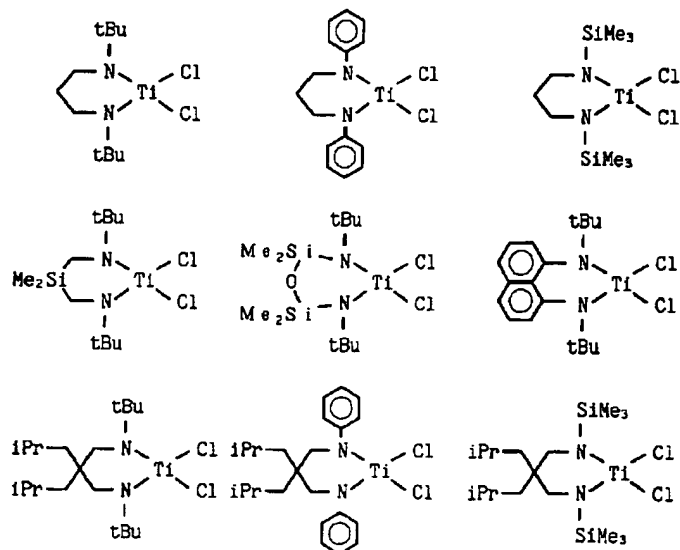
【0109】

【化14】



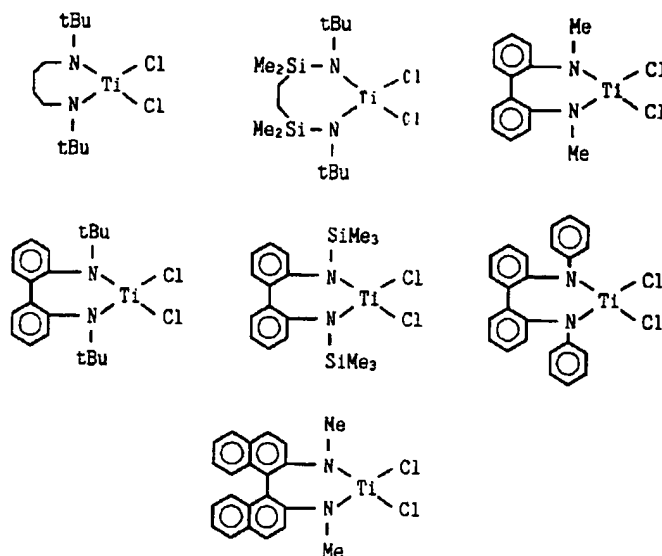
【0110】

【化15】



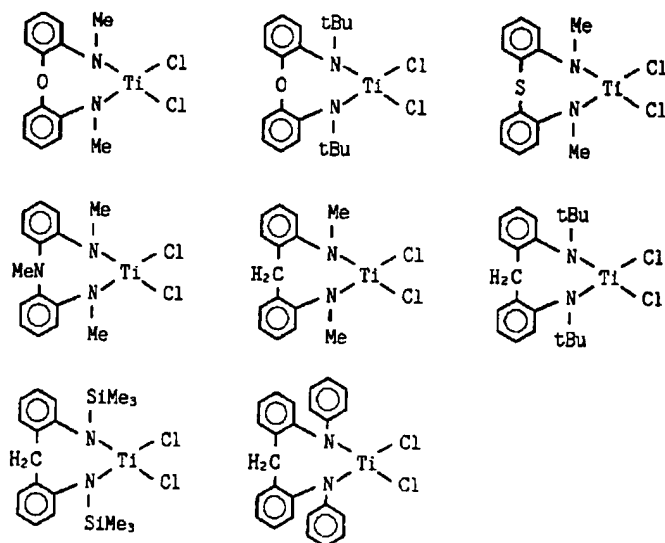
【0111】

【化16】



【0112】

【化17】

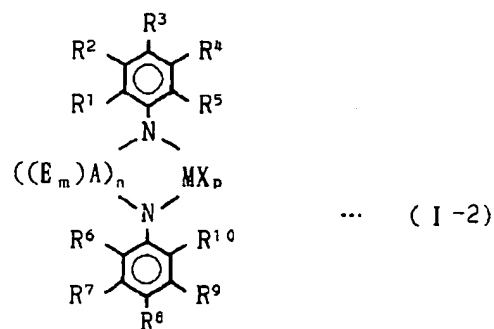


【0113】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、tBuはtert-ブチル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウムに置き換えた遷移金属アミド化合物を用いることもできる。

【0114】本発明では、前記一般式(1)で表される遷移金属アミド化合物としては、R'とR''が、アルキル基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基である、下記一般式(1-2)で表される遷移金属アミド化合物を用いることが望ましい。

【0115】

【化18】



【0116】式中、Mは、前記一般式(1)におけるMと同じであり、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第4族の遷移金属原子であることが好ましく、特にチタンが好ましい。

【0117】R¹～R¹⁰は、互いに同一でも異なってい

てもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、 $-\text{COOR}^{11}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{12})\text{C}(\text{O})\text{R}^{13}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{14}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NR}^{15_2}$ または $-\text{N}(\text{R}^{16})\text{S}(\text{O}_2)\text{R}^{17}$ (ただし、 $\text{R}^{11}\sim\text{R}^{17}$ は炭素原子数が 1～5 のアルキル基を示す。) を示す。ただし、 $\text{R}^1\sim\text{R}^5$ のうち少なくとも 1 つは水素以外の基であり、かつ $\text{R}^6\sim\text{R}^{10}$ のうち少なくとも 1 つは水素以外の基である。

【0118】ハロゲン原子としては、前記一般式 (I) における X と同じであり、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基および有機シリル基としては、前記一般式 (I-1) における R' および R'' と同じである。

【0119】アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが挙げられる。アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

【0120】 $-\text{COOR}^{11}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{12})\text{C}(\text{O})\text{R}^{13}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{14}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NR}^{15_2}$ または $-\text{N}(\text{R}^{16})\text{S}(\text{O}_2)\text{R}^{17}$ (ただし、 $\text{R}^{11}\sim\text{R}^{17}$ は炭素原子数が 1～5 のアルキル基を示す。) で示される基としては、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{S}(\text{O}_2)\text{CH}_3$ などが挙げられる。

【0121】また $\text{R}^1\sim\text{R}^5$ で示される基のうちの 2 個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよく、 $\text{R}^6\sim\text{R}^{10}$ で示される基のうちの 2 個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに

連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよい。

【0122】 m は、0～2 の整数である。 n は、1～5 の整数である。 A は、前記一般式 (I-1) における A と同じであり、炭素原子またはケイ素原子であることが好ましい。 n が 2 以上の場合には、複数の A は、互いに同一でも異なってもよい。

【0123】 E は、前記一般式 (I-1) における E と同じであり、好ましくは炭素、水素、窒素およびケイ素から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含有する置換基である。 E で示される基が複数存在する場合は、 E で示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよく、また E で示される 2 個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0124】このような $-(E_m)A_n-$ で示される 2 個の窒素原子を結合する結合基として具体的には前記と同様の基などが挙げられる。 p は、0～4 の整数である。

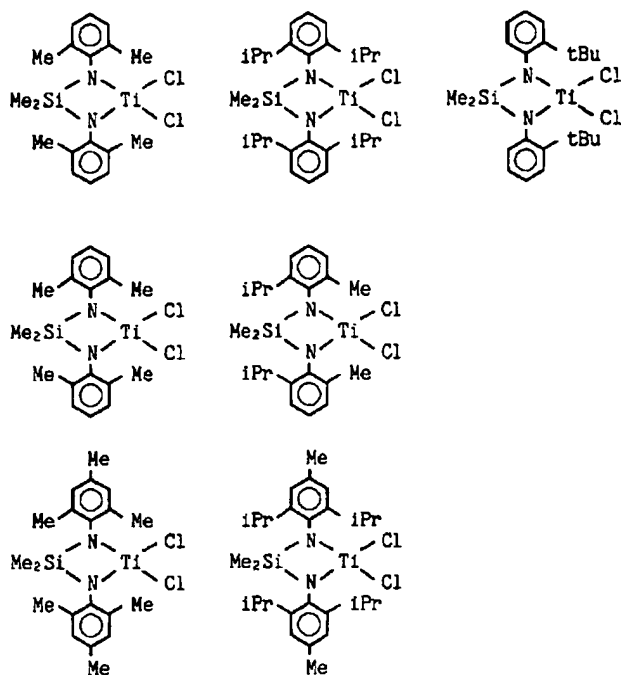
【0125】 X は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1～20 の炭化水素基、炭素原子数が 1～20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、具体的には、前記一般式 (II-1) における L と同じである。

【0126】これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が 1～20 の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。 p が 2 以上の場合には X で示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよい。

【0127】以下に、上記一般式 (I-2) で表される遷移金属アミド化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

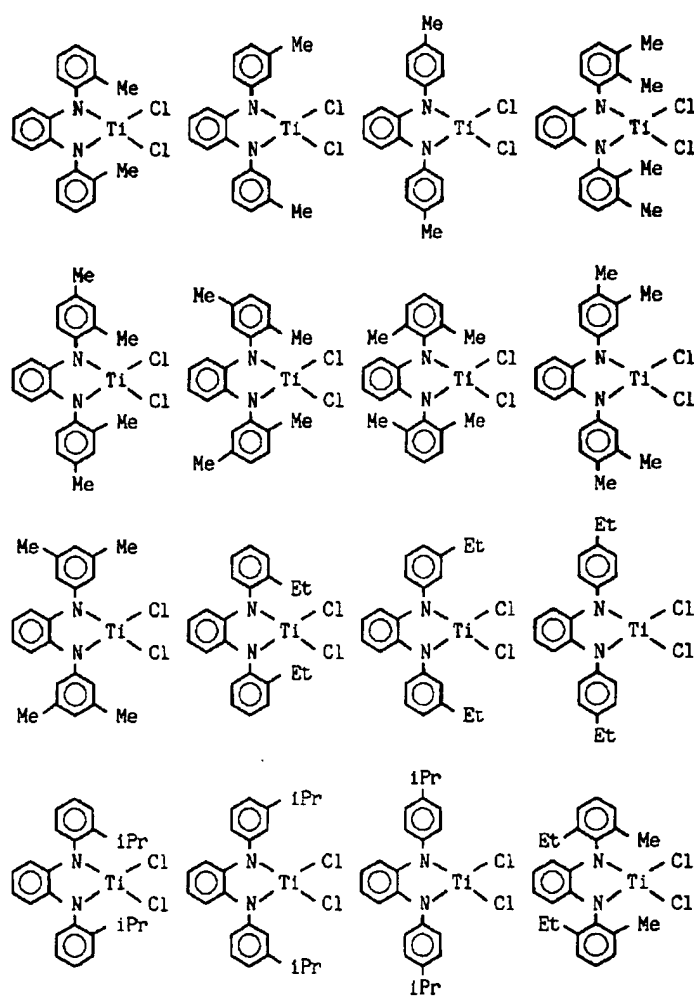
【0128】

【化 19】



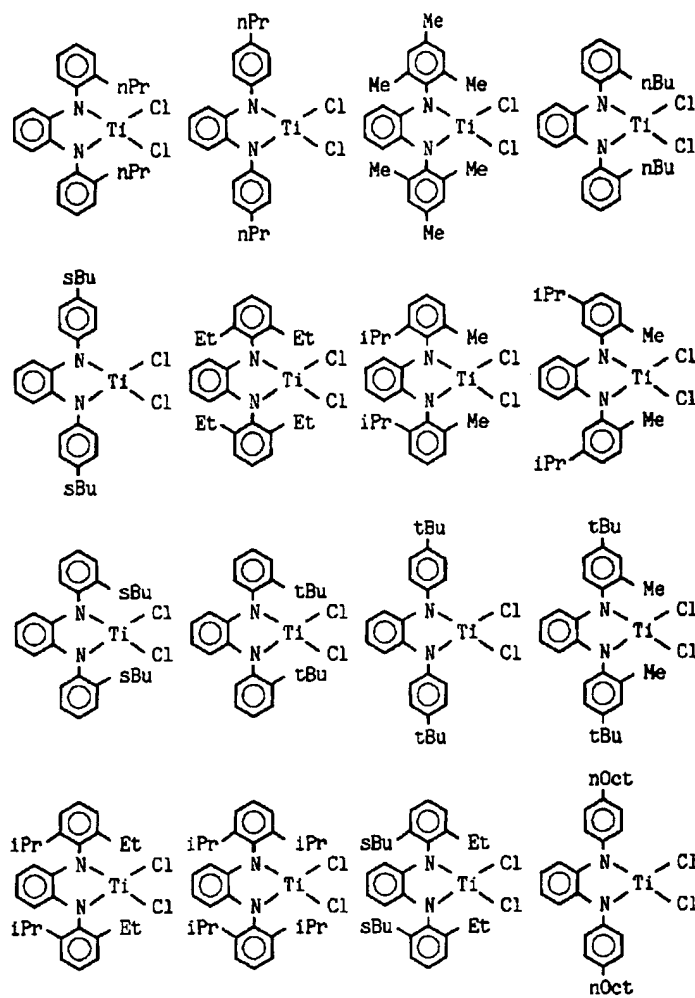
【 0 1 2 9 】

【 化 2 0 】



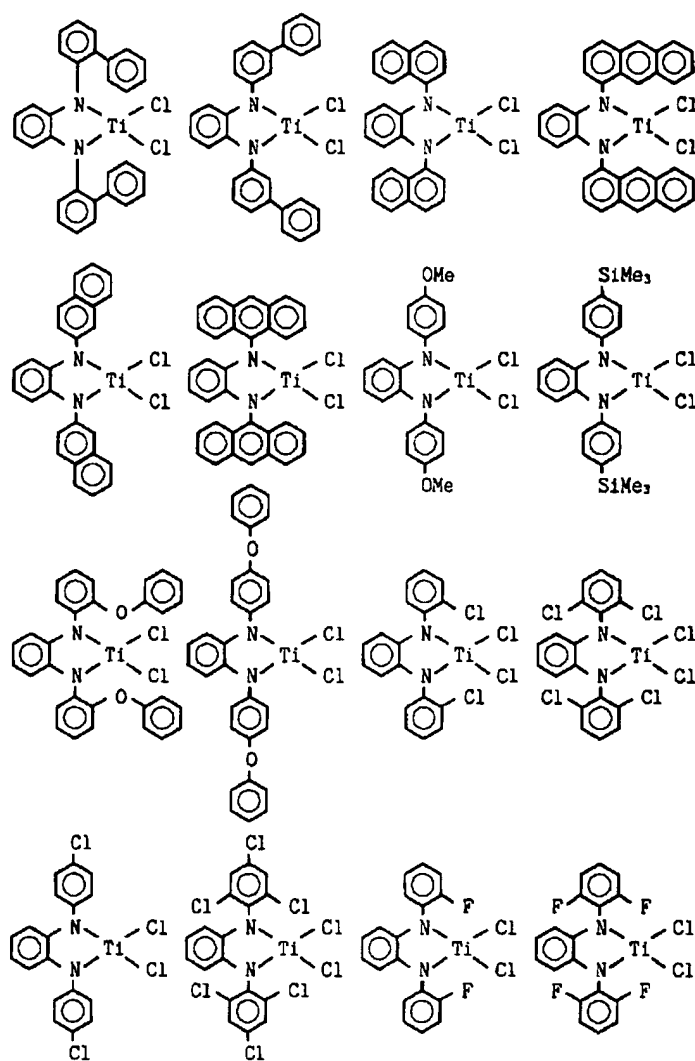
【0130】

【化21】



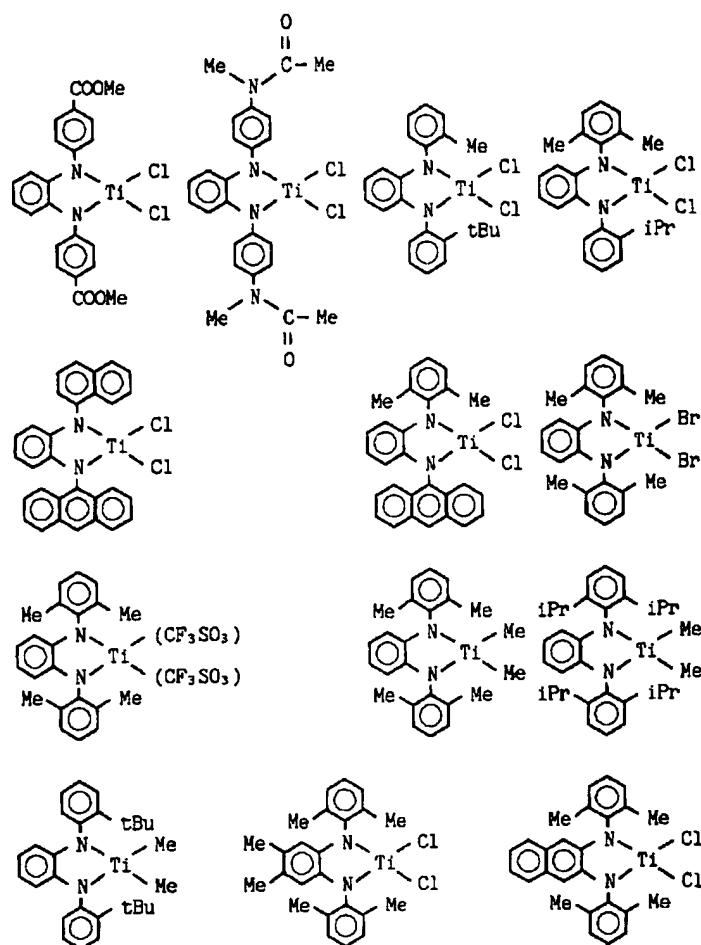
【0131】

【化22】



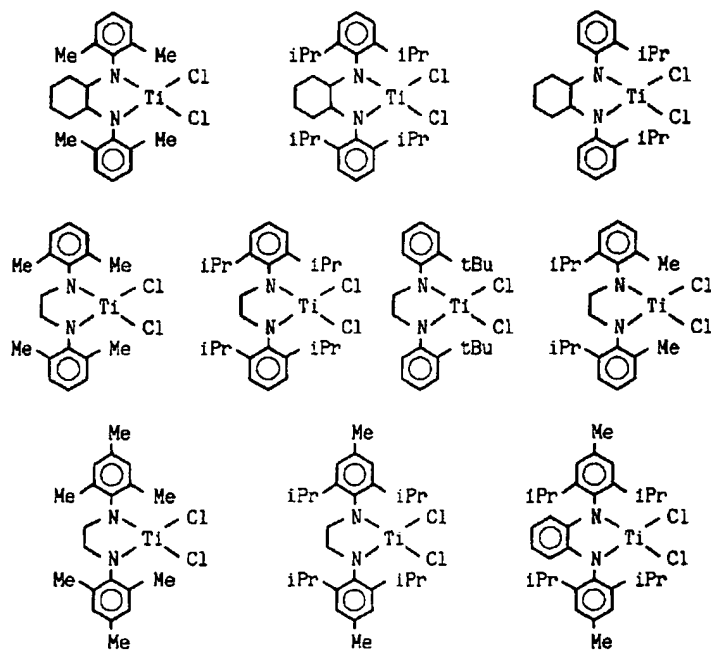
【 0 1 3 2 】

【 化 2 3 】



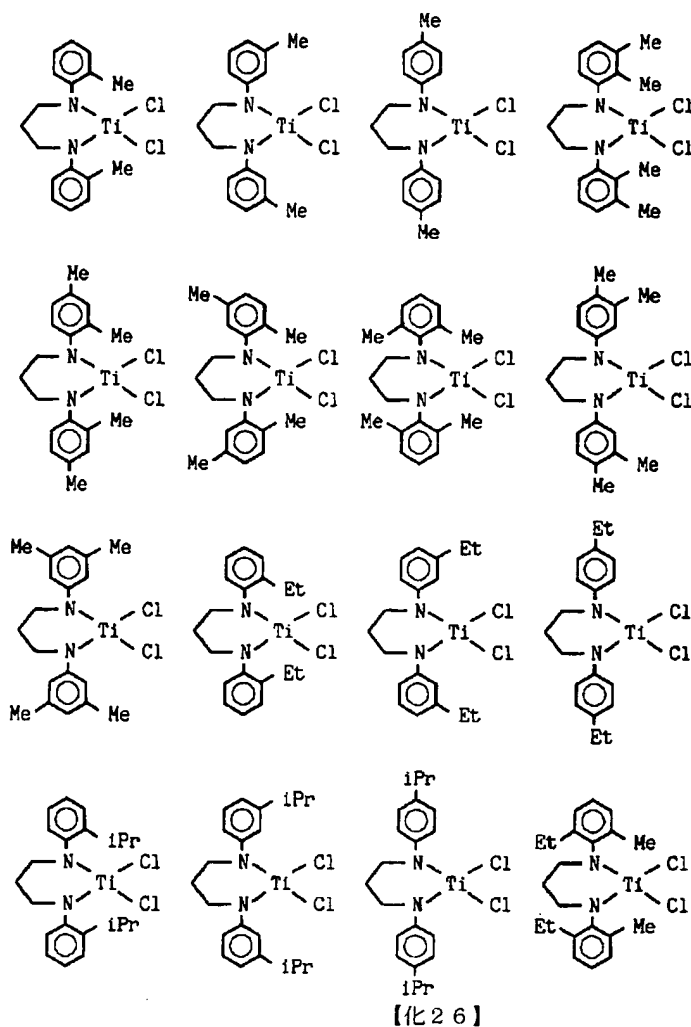
【 0 1 3 3 】

【 化 2 4 】



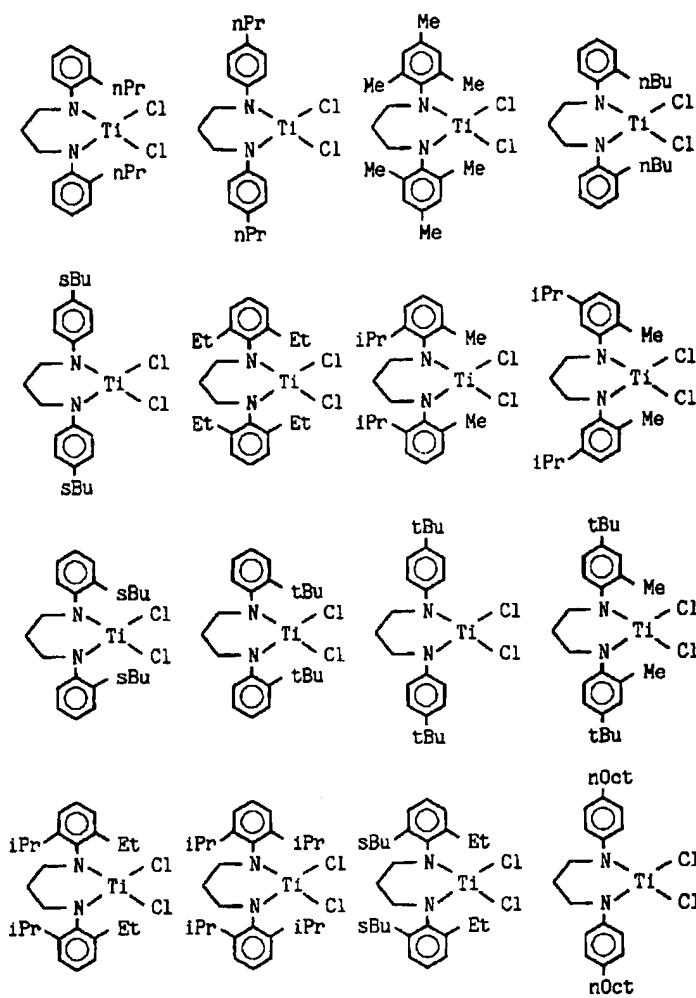
【 0 1 3 4 】

【 化 2 5 】



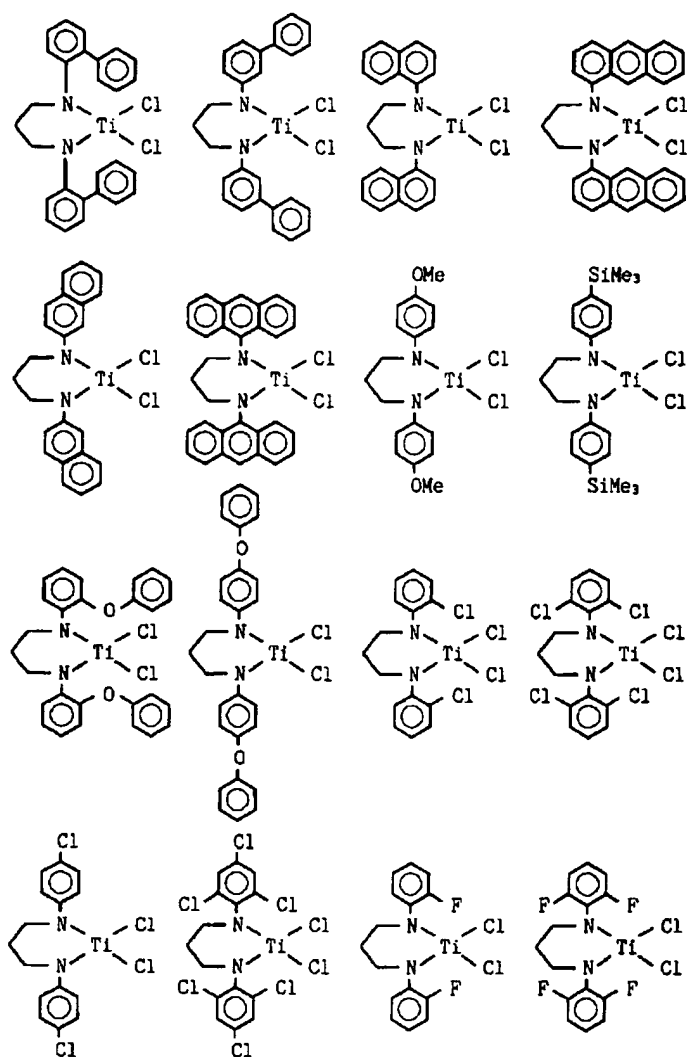
【0135】

【化26】

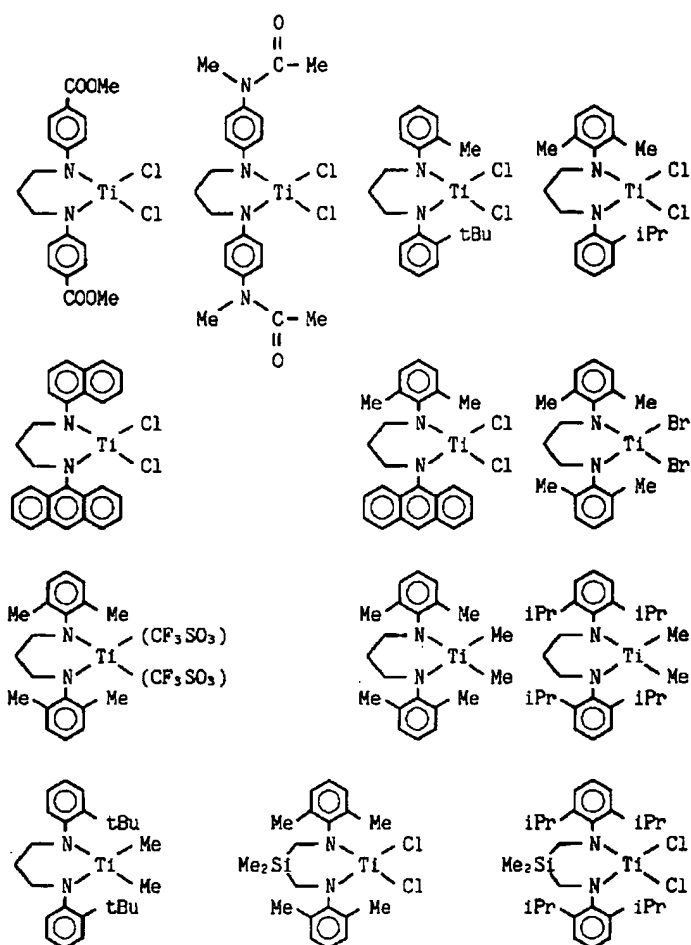


【 0 1 3 6 】

【 化 2 7 】

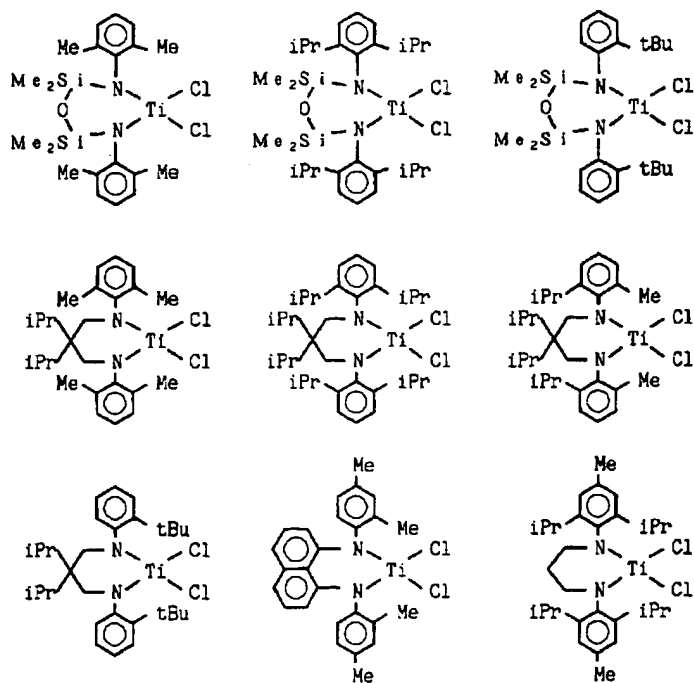


【化 2 8】



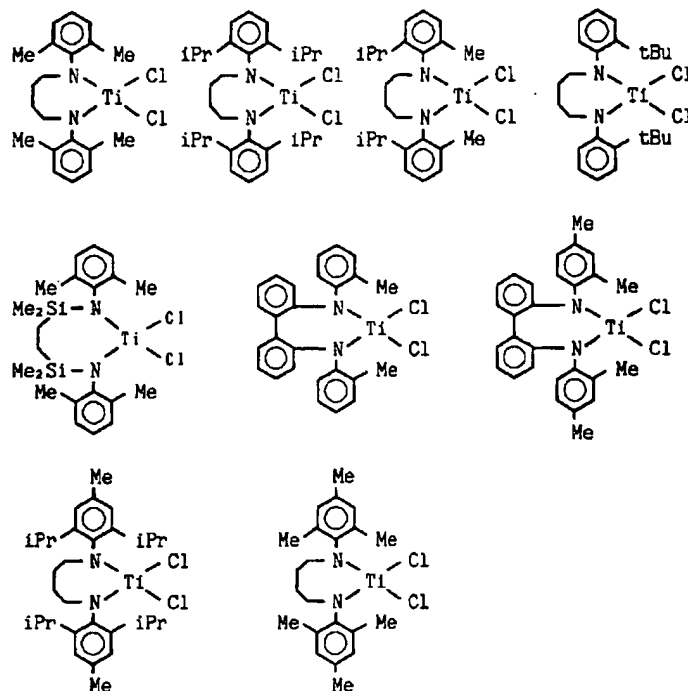
【0138】

【化29】



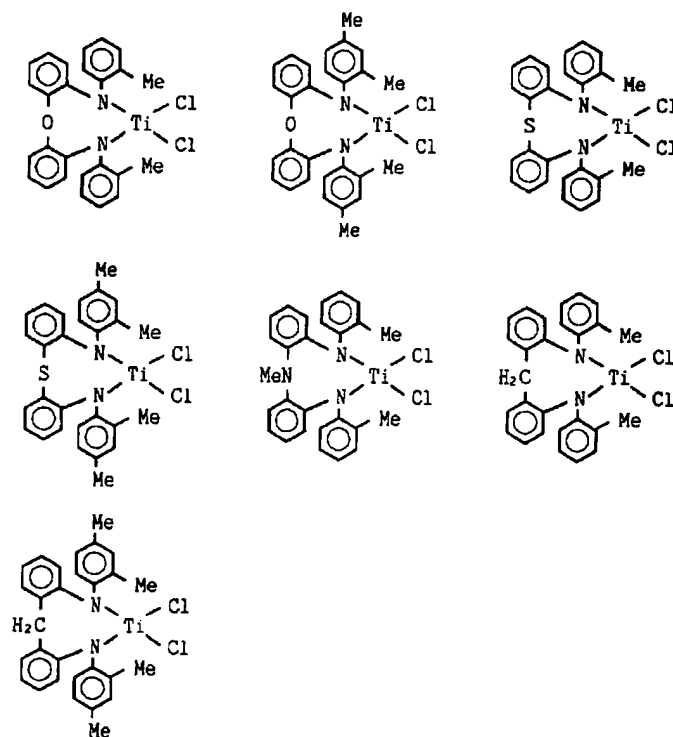
【0139】

【化30】



【0140】

【化31】



【0141】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、iPrはiso-プロピル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、nBuはn-ブチル基、sBuはsec-ブチル基、tBuはtert-ブチル基、nOctはn-オクチル基を示す。

【0142】本発明では、上記のような化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウムに置き換えた遷移金属アミド化合物を用いることもできる。これらの遷移金属アミド化合物の中で、Mがチタンであり、2個の窒素原子を結合する基のAが炭素またはケイ素であり、

nが2または3である遷移金属アミド化合物が好ましい。

【0143】これらの遷移金属アミド化合物の中で、Mがチタンであり、2個の窒素原子を結合する基のAが炭素またはケイ素であり、nが2または3である遷移金属アミド化合物が好ましい。

【0144】前記一般式(1)または(1-1)で表される遷移金属アミド化合物の中では、一般式(1-1)で表される遷移金属アミド化合物が好ましく用いられ、中でも、一般式(1-2)で表される遷移金属アミド化合物が特に好ましく用いられる。

【0145】これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(C-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる(C-1)有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0146】

(C-1a) 一般式 $R^a_m Al(OR^b)_n H_p X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0147】(C-1b) 一般式 $M^2 Al R^a_4$

(式中、 M^2 はLi、Na、Kを示し、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。) で表される1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

【0148】(C-1c) 一般式 $R^a R^b M^3$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdである。) で表される2族または12族金属のジアルキル化合物。

【0149】前記(C-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式 $R^a_m Al(OR^b)_3-m$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、mは好ましくは $1, 5 \leq m \leq 3$ の数である。) で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_m Al X_{3-m}$

(式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは好ましくは $0 < m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_m Al H_{3-m}$

(式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~

4の炭化水素基を示し、mは好ましくは $2 \leq m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_m Al(OR^b)_n X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0150】(C-1a)に属するアルミニウム化合物としてより具体的にはトリエチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウムなどのトリn-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；トリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^a_2.5 Al(OR^b)_0.5$ など で表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたア

ルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0151】また(C-1a)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

【0152】前記(C-1b)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$
 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。

【0153】その他にも、(C-1)有機金属化合物としては、一般式



(式中、x、yおよびzは正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)で表されるイソプレニルアルミニウムを使用することもできる。

【0154】さらにその他にも、(C-1)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムプロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0155】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0156】これらのうち、有機アルミニウム化合物が好ましい。上記のような(C-1)有機金属化合物は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

【0157】(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物
本発明で用いられる(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0158】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下

記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0159】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0160】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、上述した(C-1)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0161】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。

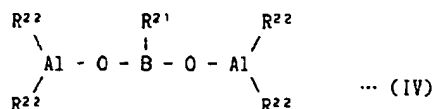
【0162】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0163】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である。

【0164】本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式 (IV) で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

【0165】

【化32】



【0166】式中、 R^{21} は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。 R^{22} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。

【0167】前記一般式 (IV) で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式 (V) で表されるアルキルボロン酸と



(式中、 R^{21} は前記と同じ基を示す。)

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下にならざるに不活性溶媒中で、 -80°C ～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。

【0168】前記一般式 (V) で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、*n*-プロピルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、*n*-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0169】このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、上述した(C-1)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0170】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0171】上記のような(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(C-3) 遷移金属化合物または遷移金属アミド化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物 (A) または遷移金

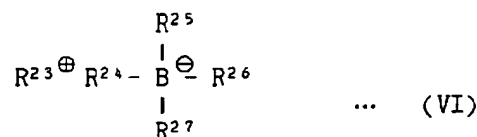
属アミド化合物 (B) と反応してイオン対を形成する化合物 (C-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。) としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。

【0172】具体的には、ルイス酸としては、 BR_3 (R は、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。) で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(*p*-トリル)ボロン、トリス(*o*-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0173】イオン性化合物としては、たとえば下記一般式 (VI) で表される化合物が挙げられる。

【0174】

【化33】



【0175】式中、 R^{23} としては、 H^+ 、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【0176】 $\text{R}^{24} \sim \text{R}^{27}$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0177】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン； N , N -ジメチルアニリニウムカチオン、 N , N -ジエチルアニリニウムカチオン、 N , N -2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどの N , N -ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジ

アルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0178】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0179】 R^{23} としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、 N,N -ジメチルアニリニウムカチオン、 N,N -ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0180】またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、 N,N -ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。

【0181】トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（ n -ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（ p -トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（ o -トリル）ホウ素、トリ（ n -ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（ o,p -ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（ n -ブチル）アンモニウムテトラ（ m,m -ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（ n -ブチル）アンモニウムテトラ

（ p -トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（ n -ブチル）アンモニウムテトラ（3,5-ジトリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（ n -ブチル）アンモニウムテトラ（ o -トリル）ホウ素などが挙げられる。

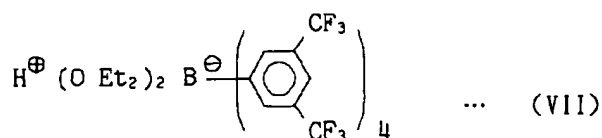
【0182】 N,N -ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえば N,N -ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、 N,N -ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、 N,N -2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

【0183】ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ（1-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

【0184】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、 N,N -ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、 N,N -ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式（VII）（VIII）で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

【0185】

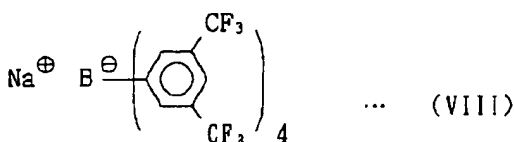
【化34】



【0186】（式中、 Et はエチル基を示す。）

【0187】

【化35】



【0188】ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン（14）；ビス〔トリ（ n -ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ（ n -ブチル）アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ（ n -ブチル）アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ（ n -ブチル）アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ（ n -ブチル）アンモニウム〕ドデカクロドデカボレートなどのアニオンの塩；トリ（ n -ブチル）アンモニウムビス（ドデカハイドライドドデカボレート）コバルト酸塩（III）、ビス〔トリ（ n -ブチル）アンモニウム〕ビス（ドデカハイドライドドデカボレート）ニッケル酸塩

（III）などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0189】カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン（14）、1,3-ジカルバノナボラン（13）、6,9-ジカルバデカボラン（14）、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン（13）、2,7-ジカルバウンデカボラン（13）、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ（ n -ブチル）アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ（ n -ブチル）アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ（ n -ブチル）アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ（ n -ブチル）アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ（ n -ブチル）アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ（ n -ブチル）アンモニウム6-カルバデカボレート（14）、トリ（ n -ブチル）アンモニウム6-カルバデカボレート（1

2)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩;トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)銅酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)金酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリブromoオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガン酸塩(IV)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0190】上記のような(C-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記周期表第4族の遷移金属化合物(A)、遷移金属アミド化合物(B)、(C-1)有機金属化合物、(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(C-3)イオン化イオン性化

合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(C)とともに、必要に応じて後述するような微粒子状担体(D)を用いることもできる。

【0191】(D)微粒子状担体

本発明で必要に応じて用いられる(D)微粒子状担体は、無機または有機の化合物であって、粒径が10~300 μ m、好ましくは20~200 μ mの顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機化合物としては多孔質酸化物が好ましく、具体的にはSiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、TiO₂、B₂O₃、CaO、ZnO、BaO、ThO₂など、またはこれらを含む混合物、たとえばSiO₂-MgO、SiO₂-Al₂O₃、SiO₂-TiO₂、SiO₂-V₂O₅、SiO₂-Cr₂O₃、SiO₂-TiO₂-MgOなどを例示することができる。これらの中でSiO₂およびAl₂O₃からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0192】なお、上記無機酸化物には少量のNa₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、MgCO₃、Na₂SO₄、Al₂(SO₄)₃、BaSO₄、KNO₃、Mg(NO₃)₂、Al(NO₃)₃、Na₂O、K₂O、Li₂Oなどの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0193】このような(D)微粒子状担体は種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、比表面積が50~1000m²/g、好ましくは100~700m²/gの範囲にあり、細孔容積が0.3~2.5cm³/gの範囲にあることが望ましい。該担体は、必要に応じて100~1000℃、好ましくは150~700℃で焼成して用いられる。

【0194】さらに、本発明に用いることのできる微粒子状担体(D)としては、粒径が10~300 μ mの範囲にある有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2~14の α -オレフィンを主成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

【0195】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のような周期表第4族の遷移金属化合物(A)と、遷移金属アミド化合物(B)と、(C-1)有機金属化合物、(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(C-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(C)と、必要に応じて微粒子状担体(D)とからなる。

【0196】重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。(1)成分(A)、成分(B)および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(2) 成分(A)を担体(D)に担持した触媒成分、成分(B)および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(3) 成分(B)を担体(D)に担持した触媒成分、成分(A)および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(4) 成分(C)を担体(D)に担持した触媒成分、成分(A)および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 成分(A)と成分(B)とを担体(D)に担持した触媒成分、および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(6) 成分(A)を担体(D)に担持した触媒成分、成分(B)を担体(D)に担持した触媒成分および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(7) 成分(A)と成分(C)とを担体(D)に担持した触媒成分、成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(8) 成分(B)と(C)とを担体(D)に担持した触媒成分、および成分(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(9) 成分(A)と成分(B)と成分(C)とを担体(D)に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

【0197】上記(1)～(8)の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。成分(C)が担持されている上記(4)(7)(8)(9)の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分(C)を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分(C)は、同一でも異なってもよい。

【0198】また、上記の成分(D)に成分(A)および成分(C)が担持された固体触媒成分、成分(D)に成分(B)および成分(C)が担持された固体触媒成分、成分(D)に成分(A)、成分(B)および成分(C)が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

【0199】本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

【0200】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げ

ることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。これらの不活性化炭化水素媒体のうちで脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素が好ましい。また、重合に用いる α -オレフィン、脂環族ビニル化合物、環状オレフィン自身を溶媒として用いることも好ましい。

【0201】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当り、通常 10^{-8} ～ 10^{-3} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-4} モルとなるような量で用いられ、成分(B)は通常 10^{-8} ～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-3} モルとなるような量で用いられる。また成分(B)は、成分(B)と成分(A)とのモル比

〔(B)/(A)〕が、通常0.02～100、好ましくは0.05～50となるような量で用いられる。

【0202】成分(C-1)は、成分(C-1)と、成分(A)および成分(B)中の全遷移金属原子(M)とのモル比〔(C-1)/M〕が、通常0.01～5000、好ましくは0.05～2000となるような量で用いられる。

【0203】成分(C-2)は、成分(C-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)および成分(B)中の全遷移金属原子(M)とのモル比〔(C-2)/M〕が、通常10～5000、好ましくは20～2000となるような量で用いられる。

【0204】成分(C-3)は、成分(C-3)と、成分(A)および成分(B)中の全遷移金属原子(M)とのモル比〔(C-3)/M〕が、通常1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。

【0205】また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50～200℃、好ましくは0～170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧～100kg/cm²、好ましくは常圧～50kg/cm²の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0206】得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。このようなオレフィン重合触媒により重合することができるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が2～20の α -オレフィン；スチレン、ジメチルスチレン類、アリルベンゼン、アリルトルエン類、ビニルナフタレン類、アリルナフタレン類などの芳香族ビニル化合物；ビニルシクロヘキサン、

ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタン、アリルノルボルナンなどの脂環族ビニル化合物；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタン-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの環状オレフィン；1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5,9-デカトリエンなどの炭素原子数が4～20の鎖状ポリエン；5-エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどの環状ポリエンなどを挙げることができる。

【0207】これらのオレフィンは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0208】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン重合触媒は、高い重合活性を有し、分子量分布が広く、かつ2種以上のオレフィンを共重合したときに組成分布が狭いオレフィン（共）重合体を得ることができる。

【0209】本発明に係るオレフィンの重合方法は、高い重合活性で、分子量分布が広く、かつ2種以上のオレフィンを共重合したときに組成分布が狭いオレフィン重合体を得ることができる。本発明の方法で得られたオレフィン（共）重合体は、分子量分布が広いので成形性に優れている。

【0210】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0211】なお、本実施例において、極限粘度（ $[\eta]$ ）は、135℃、デカリン中で測定した。分子量分布（ M_w/M_n ）は、*o*-ジクロルベンゼンを溶媒として、140℃においてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定して求めた。

【0212】

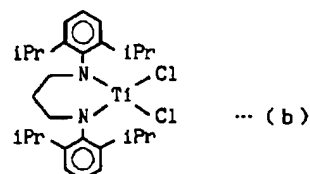
【実施例1】十分に窒素置換した20mlのガラス製容器にトルエン5mlを装入し、これにメチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で0.1ミリモル、ビス（1,3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを0.1マイクロモルおよび下記式(a)で示されるチタン化合物(B-1)を0.1マイクロモル加えて5分間攪拌し予備接触触媒(P-1)を調製した。

【0213】上記とは別に、十分に窒素置換した内容積1リットルのステンレス製オートクレーブにシクロヘキサン350ml、次いで1-オクテンを150ml装入した。これに、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル加え、系内を60℃に昇温した。その後、上記予備接触触媒(P-1)を全量エチレンで圧入することにより重合を開始した。連続的にエチレンを供給しながら全圧8kg/cm²-G、70℃で15分間重合を行った後、少量のメタノールを圧入により添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得ら

れたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、 $[\eta]$ が3.97dl/g、 M_w/M_n が5.2のポリマー7.6gが得られた。

【0214】

【化36】



【0215】

【比較例1】実施例1において、ビス（1,3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを用いなかったこと以外は同様にして重合を行った。その結果、 $[\eta]$ が0.95dl/g、 M_w/M_n が2.0のポリマー3.6gが得られた。

【0216】

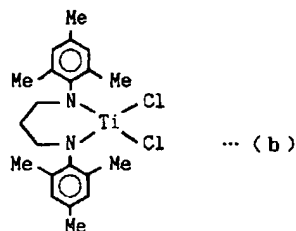
【比較例2】実施例1において、チタン化合物(B-1)を用いず、水素を50ml導入したこと以外は同様にして重合を行った。その結果、 $[\eta]$ が2.93dl/g、 M_w/M_n が2.9のポリマー4.2gが得られた。

【0217】

【実施例2】実施例1において、チタン化合物(B-1)の代わりに下記式(b)で示されるチタン化合物(B-2)を0.1マイクロモル用いたこと以外は同様にして重合を行った。その結果、 $[\eta]$ が3.90dl/g、 M_w/M_n が5.3のポリマー7.5gが得られた。

【0218】

【化37】



【0219】

【比較例3】実施例1において、ビス（1,3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドを用いず、チタン化合物(B-1)の代わりに前記式(b)で示されるチタン化合物(B-2)を0.1マイクロモル用いたこと以外は同様にして重合を行った。その結果、 $[\eta]$ が0.84dl/g、 M_w/M_n が2.0のポリマー3.4gが得られた。

【0220】

【実施例3】十分に窒素置換した20mlのガラス製容器にトルエン5mlを装入し、これにメチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で0.5ミリモル、ビス（1,3-ジメチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジク

ロリドを 0.4 マイクロモルおよびビス〔ビス(トリメチルシリル)アミド〕ジルコニウムジクロリド〔(M₃Si)₂N〕₂ZrCl₂〕を 2 マイクロモル加えて 5 分間攪拌し予備接触媒(P-3)を調製した。

【0221】上記とは別に、充分に窒素置換した内容積 1 リットルのステンレス製オートクレーブにシクロヘキササン 350 ml、次いで 1-オクテンを 150 ml 装入した。これに、トリイソブチルアルミニウムを 0.5 ミリモル加え、系内を 60℃ に昇温した。その後、上記予備接触媒(P-3)を全量エチレンで圧入することにより重合を開始した。連続的にエチレンを供給しながら全圧 8 kg/cm²-G、70℃ で 15 分間重合を行った後、少量のメタノールを圧入により添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃ で 12 時間減圧下に乾燥させた。その結果、 $[\eta]$ が 4.71 dl/g、Mw/Mn が 4.9 のポリマー 6.7 g が得られた。

【0222】

【比較例 4】実施例 3 において、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリドを用いなかったこと以外は同様にして重合を行った。その結果、 $[\eta]$ が 2.37 dl/g、Mw/Mn が 1.9 のポリマー 3.6 g が得られた。

【0223】

【比較例 5】実施例 3 において、ビス〔ビス(トリメチルシリル)アミド〕ジルコニウムジクロリドを用いず、水素を 80 ml 導入したこと以外は同様にして重合を行った。その結果、 $[\eta]$ が 2.88 dl/g、Mw/Mn が 3.0 のポリマー 3.3 g が得られた。

【0224】

【実施例 4】充分に窒素置換した 20 ml のガラス製容器にトルエン 5 ml を装入し、これにトリイソブチルアルミニウムを 5 マイクロモル、ビス(1,3-ジメチルシク

ロペンタジエニル)ハフニウムジクロリドを 0.4 マイクロモル、前記式(b)で示されるチタン化合物(B-2)を 0.1 マイクロモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートを 1 マイクロモル、この順序で加えて 5 分間攪拌し予備接触媒(P-4)を調製した。

【0225】上記とは別に、充分に窒素置換した内容積 1 リットルのステンレス製オートクレーブにシクロヘキササン 350 ml、次いで 1-オクテンを 150 ml 装入した。これに、トリイソブチルアルミニウムを 0.5 ミリモル加え、系内を 60℃ に昇温した。その後、上記予備接触媒(P-4)を全量エチレンで圧入することにより重合を開始した。連続的にエチレンを供給しながら全圧 8 kg/cm²-G、70℃ で 15 分間重合を行った後、少量のメタノールを圧入により添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃ で 12 時間減圧下に乾燥させた。その結果、 $[\eta]$ が 4.62 dl/g、Mw/Mn が 5.4 のポリマー 7.3 g が得られた。

【0226】

【比較例 6】実施例 4 において、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリドを用いなかったこと以外は同様にして重合を行った。その結果、 $[\eta]$ が 1.29 dl/g、Mw/Mn が 2.1 のポリマー 3.7 g が得られた。

【0227】

【比較例 7】実施例 4 において、チタン化合物(B-2)を用いず、水素を 80 ml 導入したこと以外は同様にして重合を行った。その結果、 $[\eta]$ が 3.04 dl/g、Mw/Mn が 3.1 のポリマー 3.6 g が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

【図1】

